

**Family list**

**1** family member for:

**JP2003273097**

Derived from 1 application.

**1 FILM-FORMING METHOD AND DEVICE MANUFACTURED BY USING  
THE SAME**

Publication info: **JP2003273097 A** - 2003-09-26

---

Data supplied from the *esp@cenet* database - Worldwide

DIALOG(R)File 347:JAPIO

(c) 2006 JPO & JAPIO. All rts. reserv.

07779183      \*\*Image available\*\*

FILM-FORMING METHOD AND DEVICE MANUFACTURED BY USING THE SAME

PUB. NO.:      2003-273097 [JP 2003273097 A]

PUBLISHED:      September 26, 2003 (20030926)

INVENTOR(s):   MIYAGAWA TAKUYA

ASUKE SHINTARO

APPLICANT(s): SEIKO EPSON CORP

APPL. NO.:      2002-069154 [JP 200269154]

FILED:          March 13, 2002 (20020313)

INTL CLASS:    H01L-021/312; B05D-001/04; B05D-001/18; B05D-001/26;  
B05D-007/00; G02B-005/20; G02F-001/13; H01L-021/027;  
H01L-021/205; H01L-021/288; H01L-021/316; G03F-007/16

#### ABSTRACT

**PROBLEM TO BE SOLVED:** To provide a film-forming method for filling minute recess parts with a coat material solution, and shortening the film-forming time.

**SOLUTION:** The method for applying the coat material solution on the surface of a part to be treated, having the minute recess part and forming a coat of a prescribed pattern, is composed of a process (S82) for performing liquid repellent treatment against solution of coat material on a part except for a pattern formation part of a member surface to be treated, a process (S84) for performing hydrophilic treatment for the coat material solution on the pattern forming part of the member surface to be treated, a process (S86) for spraying atomized coat material solution on the surface of a member to be treated and filling the minute recessed parts with the coat material solution, and a process (S88) for applying the coat material solution on the surface of the member to be processed. The above processes are performed successively.

**COPYRIGHT:** (C)2003,JPO

(19) 日本国特許庁 (J P)

# (12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号  
特開2003-273097

(P 2 0 0 3 - 2 7 3 0 9 7 A)

(43) 公開日 平成15年 9 月26日 (2003. 9. 26)

(51) Int. Cl. <sup>7</sup>	識別記号	F I	テ-マコード (参考)
H01L 21/312		H01L 21/312	B 2H025
B05D 1/04		B05D 1/04	K 2H048
1/18		1/18	2H088
1/26		1/26	Z 4D075
7/00		7/00	H 4M104

審査請求 未請求 請求項の数26 O L (全12頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号 特願2002-69154 (P 2002-69154)

(22) 出願日 平成14年 3 月13日 (2002. 3. 13)

(71) 出願人 000002369

セイコーエプソン株式会社

東京都新宿区西新宿 2 丁目 4 番 1 号

(72) 発明者 宮川 拓也

長野県諏訪市大和 3 丁目 3 番 5 号 セイコ

ーエプソン株式会社内

(72) 発明者 足助 慎太郎

長野県諏訪市大和 3 丁目 3 番 5 号 セイコ

ーエプソン株式会社内

(74) 代理人 100095728

弁理士 上柳 雅彦 (外 2 名)

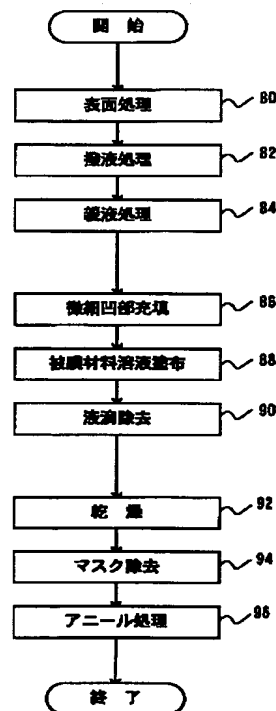
最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 成膜方法、並びにその方法を用いて製造したデバイス

## (57) 【要約】

【課題】 微細凹部への被膜材料溶液の充填が可能であり、なおかつ成膜時間の短縮化が可能な、成膜方法の提供を目的とする。

【解決手段】 微細凹部を有する被処理部材の表面に被膜材料溶液を塗布して、所定パターンの被膜を形成する方法であって、被処理部材表面のパターン形成部分以外の部分に、被膜材料溶液に対する撥液処理を施す工程 (S 8 2) と、被処理部材表面のパターン形成部分に、被膜材料溶液に対する親液処理を施す工程 (S 8 4) と、ミスト化した被膜材料溶液を被処理部材の表面に散布して、微細凹部に被膜材料溶液を充填する工程 (S 8 6) と、被処理部材の表面に被膜材料溶液を塗布する工程 (S 8 8) と、を順次行う構成とした。



## 【特許請求の範囲】

【請求項 1】 微細凹部を有する被処理部材の表面に被膜を形成する方法であって、ミスト化した被膜材料溶液を前記被処理部材の表面に散布して、前記微細凹部に前記被膜材料溶液を充填する工程と、前記被処理部材の表面に前記被膜材料溶液を塗布する工程と、を有することを特徴とする成膜方法。

【請求項 2】 微細凹部を有する被処理部材の表面に被膜材料溶液を塗布して、所定パターンの被膜を形成する方法であって、前記被処理部材表面のパターン形成部分以外の部分に、前記被膜材料溶液に対する撥液処理を施す工程と、ミスト化した前記被膜材料溶液を前記被処理部材の表面に散布して、前記微細凹部に前記被膜材料溶液を充填する工程と、前記被処理部材の表面に前記被膜材料溶液を塗布する工程と、を有することを特徴とする成膜方法。

【請求項 3】 微細凹部を有する被処理部材の表面に被膜材料溶液を塗布して、所定パターンの被膜を形成する方法であって、前記被処理部材表面のパターン形成部分に、前記被膜材料溶液に対する親液処理を施す工程と、ミスト化した前記被膜材料溶液を前記被処理部材の表面に散布して、前記微細凹部に前記被膜材料溶液を充填する工程と、前記被処理部材の表面に前記被膜材料溶液を塗布する工程と、を有することを特徴とする成膜方法。

【請求項 4】 微細凹部を有する被処理部材の表面に被膜材料溶液を塗布して、所定パターンの被膜を形成する方法であって、前記被処理部材表面のパターン形成部分以外の部分に、前記被膜材料溶液に対する撥液処理を施す工程と、前記被処理部材表面の前記パターン形成部分に、前記被膜材料溶液に対する親液処理を施す工程と、ミスト化した前記被膜材料溶液を前記被処理部材の表面に散布して、前記微細凹部に前記被膜材料溶液を充填する工程と、前記被処理部材の表面に前記被膜材料溶液を塗布する工程と、を有することを特徴とする成膜方法。

【請求項 5】 前記撥液処理は、フッ素化合物の被膜を形成することによって行うことを特徴とする、請求項 2 または 4 に記載の成膜方法。

【請求項 6】 前記親液処理は、電磁波を照射することによって行うことを特徴とする、請求項 3 または 4 に記載の成膜方法。

【請求項 7】 前記微細凹部に対する前記被膜材料溶液の充填工程は、前記被処理部材にバイアス電圧を印加して、ミスト化した前記被膜材料溶液を吸着することにより行うことを特徴とする、請求項 1 ないし 6 のいずれかに記載の成膜方法。

【請求項 8】 前記被膜材料溶液の塗布工程は、液体供給手段のスリットから前記被膜材料溶液を吐出させ、吐出させた前記被膜材料溶液を前記被処理部材の表面に接触させた状態で、前記被処理部材の表面に沿って前記液体供給手段を移動させることによって行うことを特徴とする、請求項 1 ないし 7 のいずれかに記載の成膜方法。

【請求項 9】 前記被膜材料溶液の塗布工程は、前記被処理部材を被膜材料溶液槽に浸漬して引き上げることによって行うことを特徴とする、請求項 1 ないし 7 のいずれかに記載の成膜方法。

【請求項 1 0】 前記被膜材料溶液の塗布工程は、液滴吐出手段により前記被膜材料溶液を吐出することによって行うことを特徴とする、請求項 1 ないし 7 のいずれかに記載の成膜方法。

【請求項 1 1】 請求項 1 ないし 1 0 のいずれかに記載の成膜方法を実施した後に、前記被膜材料溶液を乾燥させる工程を行うことを特徴とする成膜方法。

【請求項 1 2】 請求項 2 ないし 1 0 のいずれかに記載の成膜方法を実施した後に、前記パターン形成部分以外の部分に形成したマスクを除去する工程を行うことを特徴とする成膜方法。

【請求項 1 3】 請求項 1 ないし 1 0 のいずれかに記載の成膜方法を実施した後に、前記被膜材料をアニール処理する工程を行うことを特徴とする成膜方法。

【請求項 1 4】 前記被膜材料溶液は、レジストであることを特徴とする、請求項 1 ないし 1 3 のいずれかに記載の成膜方法。

【請求項 1 5】 前記被膜材料溶液は、ポリイミドであることを特徴とする、請求項 1 ないし 1 3 のいずれかに記載の成膜方法。

【請求項 1 6】 前記被膜材料溶液は、液晶であることを特徴とする、請求項 1 ないし 1 3 のいずれかに記載の成膜方法。

【請求項 1 7】 前記被膜材料溶液は、シール剤であることを特徴とする、請求項 1 ないし 1 3 のいずれかに記載の成膜方法。

【請求項 1 8】 前記被膜材料溶液は、カラーフィルタの原材料の有機溶媒溶液であることを特徴とする、請求項 1 ないし 1 3 のいずれかに記載の成膜方法。

【請求項 1 9】 前記被膜材料溶液は、有機 E L の原材料の有機溶媒溶液であることを特徴とする、請求項 1 ないし 1 3 のいずれかに記載の成膜方法。

【請求項 2 0】 前記被膜材料溶液は、I T O の原材料の有機溶媒溶液であることを特徴とする、請求項 1 ない

10

20

30

40

50

し 1 3 のいずれかに記載の成膜方法。

【請求項 2 1】 前記被膜材料溶液は、ポリシリコンの原材料の有機溶媒溶液であることを特徴とする、請求項 1 ないし 1 3 のいずれかに記載の成膜方法。

【請求項 2 2】 前記被膜材料溶液は、アルミ被膜の原材料の有機溶媒溶液であることを特徴とする、請求項 1 ないし 1 3 のいずれかに記載の成膜方法。

【請求項 2 3】 前記被膜材料溶液は、銅被膜の原材料の有機溶媒溶液であることを特徴とする、請求項 1 ないし 1 3 のいずれかに記載の成膜方法。

【請求項 2 4】 前記被膜材料溶液は、二酸化ケイ素の原材料の有機溶媒溶液であることを特徴とする、請求項 1 ないし 1 3 のいずれかに記載の成膜方法。

【請求項 2 5】 前記被膜材料溶液は、低誘電率被膜の原材料の有機溶媒溶液であることを特徴とする、請求項 1 ないし 1 3 のいずれかに記載の成膜方法。

【請求項 2 6】 請求項 1 ないし請求項 2 5 のいずれかに記載の成膜方法を使用して製造したことを特徴とするデバイス。

【発明の詳細な説明】

【0 0 0 1】

【発明の属する技術分野】本発明は、成膜方法、並びにその方法を用いて製造したデバイスに関するものであり、特にデバイス類の製造の際に、減圧環境を必要とせず大気圧の近傍でパターン被膜を形成するための成膜方法、およびこの方法により製造されたデバイスに関するものである。

【0 0 0 2】

【従来の技術】従来、半導体装置を製造する際には、基板表面に素子を形成した後、これら素子の上面側に配線パターンを形成するようにしている。具体的には、絶縁膜が形成された半導体ウェハの表面全体に、プラズマ CVD 等により配線層を形成する。次に、当該配線層の表面全体にフォトリソを塗布してレジスト膜を形成し、これを感光工程及びフォトリソエッチング工程へと導入して、パターニングを行う。次に、半導体ウェハをドライエッチング工程に導入し、パターニングされたレジスト膜をマスクとして、配線層のエッチングを行う。こうしてレジスト膜の下層のみに配線層を残した後は、溶剤によって前記配線層の上面に位置するレジスト膜の除去を行う。このような工程を経れば、半導体ウェハの表面に配線パターンを形成することができる。

【0 0 0 3】

【発明が解決しようとする課題】これに対し本願出願人は、新たに発明されたパターン形成方法につき、特願 2 0 0 1 - 3 1 1 1 8 4 号において特許出願している。図 1 0 および図 1 1 は、特願 2 0 0 1 - 3 1 1 1 8 4 号に係るパターン形成方法の説明図である。ここでは、図 1 0 ( 1 ) に示すように、層間絶縁膜等の被処理部材 3 1 0 の表面 3 1 2 に、配線パターンを形成する場合につい

て説明する。まず、被処理部材 3 1 0 の表面にフォトリソ 3 1 6 を塗布し、露光・現像を行うことにより、図 1 0 ( 2 ) に示すように、配線パターン形成部分に溝部 3 1 8 を形成する。次に、図 1 0 ( 3 ) に示すように、被処理部材 3 1 0 の表面全体にフッ素樹脂重合膜を形成することにより、撥液処理を行う。次に、溝部 3 1 8 に紫外線を照射して、当該部分のフッ素樹脂重合膜を分解・除去することにより、親液処理を行う。

【0 0 0 4】次に、被処理部材 3 1 0 の表面に被膜材料溶液を塗布する。具体的には、被膜材料溶液をミスト化して被処理部材 3 1 0 の上方から散布する。ここで、レジスト 3 1 6 の表面には撥液性が、また溝部 3 1 8 の底面である被処理部材 3 1 0 の表面には親液性が、それぞれ付与されているので、図 1 1 ( 1 ) に示すように、被膜材料溶液は溝部 3 1 8 のみに堆積する。そして、被膜材料溶液を乾燥させることにより、被膜 3 2 0 を得る。次に、図 1 1 ( 2 ) に示すように、レジスト及びその表面のフッ素樹脂重合膜を除去する。その後、必要に応じて被膜のアニール処理を行う。以上により、図 1 1 ( 3 ) に示すように、被処理部材 3 1 0 の表面に配線パターン 3 1 4 が形成される。

【0 0 0 5】上述したパターン形成方法は、被処理部材の表面に形成された被膜の一部をエッチングにより除去するという従来の方法から、被膜材料溶液を溝部につける／埋めるといった方法に転換したことから、パターン形成工程を全て大気圧または大気圧近傍の環境で行うことができる。これにより、エッチングのための真空設備を設ける必要がなく、当該設備を稼働させるためのエネルギーを削減することが可能になる。従って、製造コストを削減することができるものである。

【0 0 0 6】上述したように、特願 2 0 0 1 - 3 1 1 1 8 4 号に係るパターン形成方法では、被膜材料溶液をミスト化し被処理部材の表面に散布して被膜を形成する、L S M C D (Liquid Source Mist Chemical Deposition) 法を採用している。なお、そのミストは直径 0. 1  $\mu$  m 程度にまで小さくできるので、被処理部材の表面に微細な凹部が存在する場合でも、その凹部内に被膜材料溶液を充填することができる。もっとも、L S M C D 法ではミストを堆積させて成膜するため、成膜時間の短縮化が望まれている。

【0 0 0 7】そこで本発明は、微細凹部への被膜材料溶液の充填が可能であり、なおかつ成膜時間の短縮化が可能な、成膜方法の提供を目的とする。加えて本発明は、製造コストの削減が可能であり、パターニング精度の向上が可能であり、また多種類の被膜を形成することが可能な、成膜方法の提供を目的とする。なお本発明は、上記成膜方法を使用して製造したデバイスを提供することをも目的とする。

【0 0 0 8】

【課題を解決するための手段】上記目的を達成するた

め、本発明に係る成膜方法は、微細凹部を有する被処理部材の表面に被膜を形成する方法であって、ミスト化した被膜材料溶液を前記被処理部材の表面に散布して、前記微細凹部に前記被膜材料溶液を充填する工程と、前記被処理部材の表面に前記被膜材料溶液を塗布する工程と、を有する構成とした。

【 0 0 0 9 】 また、微細凹部を有する被処理部材の表面に被膜材料溶液を塗布して、所定パターンの被膜を形成する方法であって、前記被処理部材表面のパターン形成部分以外の部分に、前記被膜材料溶液に対する撥液処理を施す工程と、ミスト化した前記被膜材料溶液を前記被処理部材の表面に散布して、前記微細凹部に前記被膜材料溶液を充填する工程と、前記被処理部材の表面に前記被膜材料溶液を塗布する工程と、を有する構成とした。

【 0 0 1 0 】 また、微細凹部を有する被処理部材の表面に被膜材料溶液を塗布して、所定パターンの被膜を形成する方法であって、前記被処理部材表面の前記パターン形成部分に、前記被膜材料溶液に対する親液処理を施す工程と、ミスト化した前記被膜材料溶液を前記被処理部材の表面に散布して、前記微細凹部に前記被膜材料溶液を充填する工程と、前記被処理部材の表面に前記被膜材料溶液を塗布する工程と、を有する構成とした。

【 0 0 1 1 】 また、微細凹部を有する被処理部材の表面に被膜材料溶液を塗布して、所定パターンの被膜を形成する方法であって、前記被処理部材表面のパターン形成部分以外の部分に、前記被膜材料溶液に対する撥液処理を施す工程と、前記被処理部材表面の前記パターン形成部分に、前記被膜材料溶液に対する親液処理を施す工程と、ミスト化した前記被膜材料溶液を前記被処理部材の表面に散布して、前記微細凹部に前記被膜材料溶液を充填する工程と、前記被処理部材の表面に前記被膜材料溶液を塗布する工程と、を有する構成とした。

【 0 0 1 2 】 ミストは直径 0. 1  $\mu$ m 程度にまで小さくできるので、被処理部材表面の微細な凹部内に被膜材料溶液を充填することができる。また、スリットコート等で被膜材料溶液を塗布することにより、成膜時間を短縮化することができる。従って、微細凹部への被膜材料溶液の充填と、成膜時間の短縮化とを、両立することができる。

【 0 0 1 3 】 また前記撥液処理は、フッ素化合物の被膜を形成することによって行う構成とすることができる。なお前記フッ素化合物の被膜は、フッ素樹脂重合膜である構成としてもよい。フッ素樹脂重合膜は、あらゆる液体に対する撥液性を有する一方で、電磁波の照射により簡単に分解・除去することができるので、製造コストを削減することができる。

【 0 0 1 4 】 なお前記親液処理は、電磁波を照射することによって行う構成としてもよい。なお前記電磁波は、紫外線である構成としてもよい。これにより、簡単に親液処理を施すことができるので、製造コストを削減する

ことができる。

【 0 0 1 5 】 前記微細凹部に対する前記被膜材料溶液の充填工程は、前記被処理部材にバイアス電圧を印加して、ミスト化した前記被膜材料溶液を吸着することにより行う構成としてもよい。これにより、充填時間を短縮することができる。

【 0 0 1 6 】 なお前記被膜材料溶液の塗布工程は、液体供給手段のスリットから前記被膜材料溶液を吐出させ、吐出させた前記被膜材料溶液を前記被処理部材の表面に接触させた状態で、前記被処理部材の表面に沿って前記液体供給手段を移動させることによって行う構成としてもよい。これにより、被処理部材の表面のみに、所望厚さの被膜材料溶液を、短時間で塗布することができる。

【 0 0 1 7 】 なお前記被膜材料溶液の塗布工程は、前記被処理部材を前記被膜材料溶液槽に浸漬して引き上げることによって行う構成としてもよい。これにより、被膜材料溶液を短時間で塗布できるとともに、製造コストを削減することができる。

【 0 0 1 8 】 なお前記被膜材料溶液の塗布工程は、インクジェット等の液滴吐出手段により前記被膜材料溶液を吐出することによって行う構成としてもよい。これにより、多種類の被膜材料溶液を塗布することが可能となり、多種類の被膜を形成することが可能となる。

【 0 0 1 9 】 なお、請求項 1 ないし 1 0 のいずれかに記載の成膜方法を実施した後に、前記被膜材料溶液を乾燥させる工程を行う構成としてもよい。なお、請求項 1 ないし 1 0 のいずれかに記載の成膜方法を実施した後に、前記パターン形成部分以外の部分に形成したマスクを除去する工程を行う構成としてもよい。なお、請求項 1 ないし 1 0 のいずれかに記載の成膜方法を実施した後に、前記被膜材料をアニール処理する工程を行う構成としてもよい。これにより、所望の被膜を得ることができる。

【 0 0 2 0 】 なお前記被膜材料溶液は、レジストである構成としてもよい。また前記被膜材料溶液は、ポリイミドである構成としてもよい。なお前記被膜材料溶液は、液晶である構成としてもよい。また前記被膜材料溶液は、シール剤である構成としてもよい。シール剤には、紫外線硬化性のエポキシなどを使用することができる。そして、一方のガラス基板の表面にシール剤をパターンニングし、その内側に液晶を塗布して、他方のガラス基板を貼り合わせることにより、液晶表示装置を一体的に形成することができる。

【 0 0 2 1 】 なお前記被膜材料溶液は、カラーフィルタの原材料の有機溶媒溶液である構成としてもよい。なお前記被膜材料溶液は、有機 EL の原材料の有機溶媒溶液である構成としてもよい。これにより、上述した各効果を伴って、各機能性薄膜を形成することができる。

【 0 0 2 2 】 なお前記被膜材料溶液は、ITO の原材料の有機溶媒溶液である構成としてもよい。ITO 被膜の原材料として、ジブチルスズジアセテート (DBTD

A) 及びインジウムアセチルアセトナート (InAA) の混合材料、又はITOの微粉末などを使用することができる。

【0023】なお前記被膜材料溶液は、ポリシリコンの原材料の有機溶媒溶液である構成としてもよい。ポリシリコン被膜の原材料として、一般式 $Si_nX_n$ で表される環状シラン化合物を使用することができる。特に、Xは塩素または臭素であるのが好ましく、nは5または6であるのが好ましい。具体的には、1, 1'-ビスシクロペンタシラン、スピロ[4, 4]ノナシラン、スピロ[4, 5]デカシラン、スピロ[5, 5]ウンデカシラン、スピロ[5, 6]ドデカシラン、及びこれらの骨格に $SiH_3$ 基を有するケイ素化合物が特に好ましい。また必要に応じて、ホウ素やリンなどの第三族又は第五族の元素で変性した、上記シラン化合物を使用することもできる。

【0024】なお前記被膜材料溶液は、アルミ被膜の原材料の有機溶媒溶液である構成としてもよい。アルミ被膜の原材料として、ボキサイド、アルミニウムエトキサイド、若しくはアルミニウムブトキサイド等のアルミニウムアルコキサイド、又はアルミニウムアセチルアセトナート、若しくはアルミニウムエチルアセトアセテート等のアルミニウムキレートなどを使用することができる。

【0025】なお前記被膜材料溶液は、銅被膜の原材料の有機溶媒溶液である構成としてもよい。銅被膜の原材料として、ビス(4-tert-ブチル-1, 2-ジチオフェノレート)銅-テトラ- $n$ -ブチルアンモニウム等の、銅キレートや有機銅化合物などを使用することができる。なお前記被膜材料溶液は、二酸化ケイ素の原材料の有機溶媒溶液である構成としてもよい。

【0026】なお前記被膜材料溶液は、低誘電率被膜の原材料の有機溶媒溶液である構成としてもよい。低誘電率被膜の原材料には、熱硬化性フッ素樹脂や熱硬化性ケイ素樹脂など低誘電率材料のほか、 $SiO_2$ 微粉末など絶縁膜の空乏率を上昇させ得る材料を使用することができる。

【0027】一方、本発明に係るデバイスは、請求項1ないし請求項25のいずれかに記載の成膜方法を使用して製造した構成とした。なおデバイスは、半導体デバイスや電気回路、表示体モジュール、カラーフィルタ、発光素子などとすることができる。これにより、上記効果を伴ってデバイスを製造することができる。

【0028】

【発明の実施の形態】本発明に係る成膜方法、並びにその方法を用いて製造したデバイスの好ましい実施の形態を、添付図面にしたがって詳細に説明する。なお以下に記載するのは本発明の実施形態の一態様にすぎず、本発明はこれらに限定されるものではない。

【0029】本実施形態に係る成膜方法は、微細凹部を

有する被処理部材の表面に被膜材料溶液を塗布して、所定パターンの被膜を形成する方法であって、被処理部材表面のパターン形成部分以外の部分に、被膜材料溶液に対する撥液処理を施す工程と、被処理部材表面のパターン形成部分に、被膜材料溶液に対する親液処理を施す工程と、ミスト化した被膜材料溶液を被処理部材の表面に散布して、微細凹部に被膜材料溶液を充填する工程と、被処理部材の表面に被膜材料溶液を塗布する工程と、を順次行うものである。なお、本実施形態では、半導体装置の配線パターンを形成する場合を例にして説明する。

【0030】図1(1)では、シリコン基板10の表面に、半導体素子としてMOSトランジスタ12が形成されている。MOSトランジスタ12では、ポリシリコン等によりゲート電極14が形成され、その表面にはシリコン酸化膜等により層間絶縁膜15が形成されている。なお、配線パターンは絶縁膜15の表面に形成するため、ゲート電極14から配線パターンへの導通を確保する必要がある。そこで、ゲート電極14上の絶縁膜15には、微細なコンタクトホール20が形成されている。コンタクトホール20の直径は、例えば $1\mu m$ である。本実施形態では、図1(2)に示すように、このコンタクトホール20に導電性を有するITOを充填するとともに、絶縁膜15の表面にITOによる配線パターンを形成する。

【0031】ITOは、酸化インジウム( $In_2O_3$ )に酸化錫( $SnO_2$ )を1~5重量%ドープしたものである。本実施形態では、ジブチルスズジアセテート(DBTDA)およびインジウムアセチルアセトナート(InAA)を有機溶媒に溶解したもの(錫(Sn)2~10%添加)を、被膜材料溶液として使用する。なお、ITOの微粉末を有機溶媒に分散させたものを、被膜材料溶液として使用することもできる。有機溶媒には、 $n$ -オクタン( $C_8H_{18}$ )を使用する。なお、エタノール、炭素数5以上の高級アルコール類、または $n$ -酢酸ブチル等の有機エステル類なども使用可能である。

【0032】そして、コンタクトホールにITOを充填するには、以下のような充填装置を使用する。図2に充填装置の説明図を示す。以下に説明する充填装置230は、被膜材料溶液をミスト化して被処理部材の表面に散布する、LSMCD(Liquid Source Mist Chemical Deposition)法を実施するものである。

【0033】充填装置230は、処理室231を有し、処理室231内に設けた処理ステージ232の上に、シリコン基板などの被処理部材10を配置するようにしてある。また、処理ステージ232の下方には加熱手段252が設置され、被処理部材10の温度調節を可能としている。なお、処理ステージの上方にハロゲンランプ等を設置して、被処理部材の温度調節を可能としてもよい。さらに、処理ステージ232は矢印254のように水平面内を回転可能に形成され、被処理部材10を回転

可能としている。加えて、処理ステージ 232 は直流または交流電源 256 に接続され、被処理部材 10 の表面を帯電可能としている。

【0034】一方、被処理部材 10 を配置する処理ステージ 232 と対向するように、処理室 231 の天井部にノズル 292 が配設してある。ノズル 292 は、流量制御弁 293 を備えた供給配管 294 を介して被膜材料溶液供給部 290 に接続しており、被膜材料溶液供給部 290 から供給された被膜材料溶液 298 をミスト化して、処理ステージ 232 の上に配置した被処理部材 10 に吹き付けることができるようにしてある。さらに処理室 231 の下部には、排気弁 244 を備えた排気管 246 の一端が接続しており、排気管 246 の他端に接続された排気ポンプ 248 によって、処理室 231 の内部を排気することができるようにしてある。排気ポンプ 248 の吐出した排気ガスは、必要に応じて図示しない除外装置に送られる。

【0035】また、絶縁膜の表面に被膜材料溶液を塗布するには、図 3 に示す液体供給手段を使用する。液体供給手段 5 は、先端部にスリット状の液体供給口 5a を有し、その液体供給口 5a から被膜材料溶液を連続供給できるように形成されている。なお、液体供給口 5a の開口幅は例えば 0.3mm 程度であり、開口長さは例えば 150~500mm 程度である。

【0036】本実施形態における撥液処理では、被膜材料溶液に対して撥液性を有するフッ素樹脂重合膜を形成する。その原料液として、フッ素ナート ( $C_2F_4$ ) 等の直鎖状 PFC からなる液体有機物を使用する。直鎖状 PFC のガスをプラズマ化すると、主鎖の一部が切断されて活性となり、被処理部材の表面に到達した活性な PFC ガスが重合して、被処理部材の表面にフッ素樹脂重合膜が形成される。

【0037】なお、分子量の大きな PFC では放電維持が困難であるため、Ar のような希ガスを添加することによって放電維持を容易にする。また、原料の PFC よりも分子量の小さい活性化した  $CF_4$  を添加すると、フルオロカーボンのフッ素の一部が離脱したとしても、活性なフッ素が重合膜に取り込まれるため、重合膜の撥液性を向上することができる。なお、フッ素樹脂重合膜以外でも、例えばシリコン樹脂重合膜等の撥液性を有する被膜を形成してもよい。もっとも、紫外線等の電磁波に対して揮発性を有し、容易に親液処理を施し得る被膜を形成するのが好ましい。

【0038】フッ素樹脂重合膜の形成には、以下のような撥液処理装置を使用する。図 4 に撥液処理装置の説明図を示す。撥液処理装置 130 は、処理室 131 を有し、処理室 131 内に設けた処理ステージ 132 の上に、シリコン基板などの被処理部材 10 を配置するようにしてある。そして、処理室 131 の上下には高周波電極 134 を有し、高周波電源 135 に接続してある。

【0039】また処理室 131 には、流量制御弁 112 を備えた供給配管 102 を介して、処理ガス供給部 104 が接続してある。この処理ガス供給部 104 は、 $C_2F_4$ 、 $F_2$  などの直鎖状 PFC からなる液体有機物 106 を貯溜する容器 108 を有している。そして、容器 108 には、加熱部となるヒータ 110 が設けてあって、液体有機物 106 を加熱して気化できるようになっている。また、供給配管 102 の流量制御弁 112 の下流側には、流量制御弁 114 を備えたキャリア配管 116 を介して、キャリアガス供給部 118 が接続してある。キャリアガスには、Ar のような希ガスを使用する。なお図 4 の破線に示すように、供給配管 102 には、流量制御弁 120 を有する配管 122 を介して、第 2 処理ガス供給部 124 を接続することもできる。この場合には、第 2 処理ガス供給部 124 から  $CF_4$  を第 2 処理ガスとして液体有機物 106 の蒸気に添加する。そして、処理室 131 では、高周波電力によりまず Ar ガスを活性化し、さらに原料ガス等をプラズマ化して、被処理部材の表面にフッ素樹脂重合膜を形成する。

【0040】ところで、上記の撥液処理装置では、被処理部材表面のパターン形成部分にもフッ素樹脂重合膜が形成されることになる。そこで、パターン形成部分につき、パターン材料溶液に対する親液性を付与するため、紫外線を照射する。紫外線は、形成された重合膜の結合を切断してこれを分解するとともに、当該部分に付着していたレジスト等の有機物も分解して除去する。これにより、紫外線照射部分に親液性が付与される。なお、パターン形成部分のみに紫外線を照射するため、パターン形成部分に相当する部分が透光部であり、配線パターン形成部分以外の部分に相当する部分が遮光部である紫外線照射マスクを使用する。また、紫外線以外でも、例えばレーザや X 線等の電磁波を照射することにより、フッ素樹脂重合膜を分解することができる。もっとも、紫外線は安価であり、安全で取り扱いも容易であることから、他の電磁波に比べて優れている。

【0041】次に、本実施形態に係る成膜方法の具体的な手順について説明する。図 5 に本実施形態に係る成膜方法のフローチャートを示す。また、図 6 及び図 7 に本実施形態に係る成膜方法の工程図を示す。なお、図 6 及び図 7 の各図は、図 1 における A 部の拡大図である。

【0042】まず、必要に応じて被処理部材の洗浄などの表面処理を行う (S80)。次に、図 6 (1) に示すように、絶縁膜 15 の表面全体に撥液処理を施す (S82)。具体的には、絶縁膜 15 の表面全体に、有機溶媒に対して撥液性を有するフッ素樹脂重合膜 22 を形成する。例えば、図 4 に示す撥液処理装置 130 において、被処理部材 10 を配置した処理室 131 内に、原料ガスとして  $C_2F_4$  を 24ccm 供給し、さらに Ar 及び  $CF_4$  を各 150ccm 供給する。そして、27.13MHz の高周波電力を印加して、原料ガスをプラズマ化す



る。これを1分間程度行うことにより、図6(1)に示すように、100オングストローム程度のフッ素樹脂重合膜22が形成される。

【0043】次に、図6(2)に示すように、絶縁膜15表面の配線パターン形成部分に親液処理を施す(S84)。具体的には、上述した紫外線照射マスクを介して、配線パターン形成部分におけるフッ素樹脂重合膜に紫外線を照射する。例えば、波長172nmの紫外線を5分間照射する。これにより、コンタクトホール20を含む絶縁膜15表面の配線パターン形成部分のみに親液性が付与される。換言すれば、配線パターン形成部分以外の部分に、撥液処理を施したことになる。

【0044】次に、図6(3)に示すように、コンタクトホール20に被膜材料溶液26を充填する(S86)。具体的には、図2に示す成膜処理装置230において、処理室231内の処理ステージ232上に、上記各処理を行った被処理部材10を配置する。次に、ノズル292により被膜材料溶液298をミスト化して、処理室231内に供給する。

【0045】次に、被膜材料溶液298を被処理部材10の表面に被着させる。被膜材料溶液298は自由落下によっても被処理部材10の表面に被着し得るが、被膜材料溶液298をミスト化すると自然にマイナスに帯電するので、電源256から処理ステージ232に例えば10kVのバイアス電圧を印加して、被処理部材10の表面をプラスに帯電させることにより、マイナスに帯電した被膜材料溶液298の液滴を引き寄せて被着させることができる。

【0046】ここで、被膜材料溶液をミスト化することにより、粒径を0.1μm程度にまで小さくすることができるので、図6(3)に示すように、直径1μmのコンタクトホール20内にも、被膜材料溶液26のミストを流入させることができる。従って、コンタクトホール20に被膜材料溶液26を充填することができる。なお、コンタクトホール20以外の配線パターン形成部分にも被膜材料溶液26は付着するが、配線パターン形成部分以外の部分には撥液処理を施しているため、被膜材料溶液26は付着しない。

【0047】次に、図7(1)に示すように、液体供給手段により被膜材料溶液26を塗布する(S88)。具体的には、図3に示す液体供給手段5の液体供給口5aを絶縁膜15に相対して配置し、液体供給口5aから被膜材料溶液を吐出させ、被膜材料溶液の先端を絶縁膜15表面の一方端部に接触させる。なお、液体供給手段5の液体供給口5aと絶縁膜15表面との間隔は、例えば0.5mmとする。そして、被膜材料溶液の先端を絶縁膜15表面に接触させたまま、液体供給手段5を絶縁膜15表面の他方端部まで移動させる。その移動速度は、例えば5mm/sとする。すると、配線パターン形成部分に付着した被膜材料溶液の表面に、さらに被膜材料溶

液26が上塗りされる。一方、配線パターン形成部分以外の部分には撥液処理を施しているため、被膜材料溶液は付着しない。なお、液体供給手段による被膜材料溶液の塗布以外に、被処理部材を被膜材料溶液槽に浸漬して引き上げるにより、被膜材料溶液を塗布してもよい。また、インクジェット等の液滴吐出手段により被膜材料溶液を塗布してもよい。

【0048】次に、配線パターン形成部分以外の部分に存在する被膜材料溶液の液滴を除去する(S90)。配線パターン形成部分以外の部分には、撥液性を有するフッ素樹脂重合膜が形成されているため、当該部分に存在する被膜材料溶液の液滴は簡単に除去することができる。例えば、被処理部材を回転させることにより液滴を除去すればよい。それ以外にも、被処理部材を傾斜させることにより、また被処理部材の表面にガスを吹き付けることにより、液滴を除去することができる。

【0049】次に、図7(2)に示すように、被膜材料溶液を乾燥させる(S92)。具体的には、被膜材料溶液を加熱して有機溶媒を蒸発させる。例えば、100℃で10分間乾燥させる。次に、図7(3)に示すように、フッ素樹脂重合膜を除去する(S94)。具体的には、親液処理の場合と同様に、紫外線等の電磁波を照射して、フッ素樹脂重合膜を分解・除去する。例えば、波長172nmの紫外線を5分間照射する。次に、乾燥後の被膜材料をアニール処理する(S96)。例えば、380℃で15分間加熱する。これにより、溶質であるジブチルスズジアセテート(DBTDA)およびインジウムアセチルアセトナート(InAA)が化学反応して、ITOの被膜が形成される。

【0050】上述した本実施形態に係る成膜方法では、ミスト化した被膜材料溶液を被処理部材の表面に散布して微細凹部に前記被膜材料溶液を充填する工程と、被処理部材の表面に被膜材料溶液を塗布する工程と、を順次行う構成とした。ミストは直径0.1μm程度にまで小さくできるので、被処理部材表面の微細な凹部内に被膜材料溶液を充填することができる。また、スリットコート等で被膜材料溶液を塗布することにより、成膜時間を短縮化することができる。従って、微細凹部への被膜材料溶液の充填と、成膜時間の短縮化とを、両立することができる。

【0051】また、前記被膜材料溶液の塗布工程は、液体供給手段のスリットから被膜材料溶液を吐出させ、吐出させた被膜材料溶液を被処理部材の表面に接触させた状態で、被処理部材の表面に沿って液体供給手段を移動させる、いわゆるスリットコートによって行う構成とした。これにより、被処理部材の表面のみに、所望厚さの被膜材料溶液を、短時間で塗布することができる。

【0052】なお、本発明の成膜方法はデバイスの製造工程に用いられ、これにより機能的な薄膜を基板上に形成した構造体は、例えば半導体デバイス、電気回路、表

示体モジュール、発光素子などのデバイスに適用される。その一例を図 8 および図 9 に示す。図 8 は例えば、半導体デバイス、電気回路、表示体モジュール、発光素子の概略図であり、図 7 は、例えば発光素子を形成した微細構造体の概略図である。図 7 において、半導体デバイスおよび電気回路の機能的薄膜 2 1 4 は、例えば配線パターンの金属薄膜であり、また表示体モジュールの機能的薄膜 2 1 4 は、例えばカラーフィルタの有機分子膜である。図 8 ではカラーフィルタの一例を示しているが、本発明の成膜方法を用いて他の機能的薄膜を形成することに差異はない。図 8 において、発光素子の機能的薄膜 2 1 4 は、例えば発光層に使用する有機 EL (electroluminescence) の薄膜であり、透明基板 2 1 1 上に形成された図中記載の透明電極 2 1 5 と対をなす電極 (不図示) を形成して、上記機能的薄膜 2 1 4 を挟み込む形で素子を形成する。なお、有機 EL の各電極についても、本発明の成膜方法を用いて形成できる点は言うまでもない。なお、各機能的薄膜の膜厚は、微細構造体を如何なる用途のものにするかにより任意であるが、0.02~4  $\mu\text{m}$  とするのが好ましい。これらに本発明の成膜方法を適用したものは高品質であり、その製造工程の簡略化、製造コスト面においても従来法に勝るものである。

#### 【 0 0 5 3 】

【発明の効果】微細凹部を有する被処理部材の表面に被膜を形成する方法であって、ミスト化した被膜材料溶液を前記被処理部材の表面に散布して、前記微細凹部に前記被膜材料溶液を充填する工程と、前記被処理部材の表面に前記被膜材料溶液を塗布する工程と、を有する構成としたので、微細凹部への被膜材料溶液の充填と、成膜時間の短縮化とを、両立することができる。

#### 【図面の簡単な説明】

【図 1】 配線パターンの説明図であり、(1) は配線パターン形成前の状態であり、(2) は配線パターン形成後の状態である。

【図 2】 充填装置の説明図である。

【図 3】 液体供給手段の説明図である。

【図 4】 撥液処理装置の説明図である。

【図 5】 実施形態に係る成膜方法のフローチャートである。

【図 6】 実施形態に係る成膜方法の第 1 説明図である。

【図 7】 実施形態に係る成膜方法の第 2 説明図である。

【図 8】 微細構造体の第 1 説明図である。

【図 9】 微細構造体の第 2 説明図である。

【図 10】 特願 2 0 0 1 - 3 1 1 1 8 4 号に係るパターン形成方法の第 1 説明図である。

【図 11】 特願 2 0 0 1 - 3 1 1 1 8 4 号に係るパターン形成方法の第 2 説明図である。

#### 【符号の説明】

5	液体供給手段
5 a	液体供給口
1 0	被処理部材
1 2	MOS トランジスタ
1 4	ゲート電極
1 5	絶縁膜
2 0	微細凹部
2 2	フッ素樹脂重合膜
2 6	被膜材料溶液
2 8	配線パターン
1 0 2	供給配管
1 0 4	処理ガス供給部
1 0 6	液体有機物
1 0 8	容器
1 1 0	ヒータ
1 1 2	流量制御弁
1 1 4	流量制御弁
1 1 6	キャリア配管
1 1 8	キャリアガス供給部
1 2 0	流量制御弁
1 2 2	配管
1 2 4	第 2 処理ガス供給部
1 3 0	撥液処理装置
1 3 1	処理室
1 3 2	処理ステージ
1 3 4	高周波電極
1 3 5	高周波電源
2 1 1	基板
2 1 4	機能的薄膜
2 1 5	透明電極
2 2 0	微細構造体
2 3 0	充填装置
2 3 1	処理室
2 3 2	処理ステージ
2 4 4	流量制御弁
2 4 6	排気管
2 4 8	排気ポンプ
2 5 2	加熱手段
2 5 4	矢印
2 5 6	直流電源
2 9 0	被膜材料溶液供給部
2 9 2	ノズル
2 9 3	流量制御弁
2 9 4	供給配管
2 9 8	被膜材料溶液
3 1 0	被処理部材
3 1 2	表面
3 1 4	配線パターン
3 1 6	フォトリソ膜

10

20

30

40

50

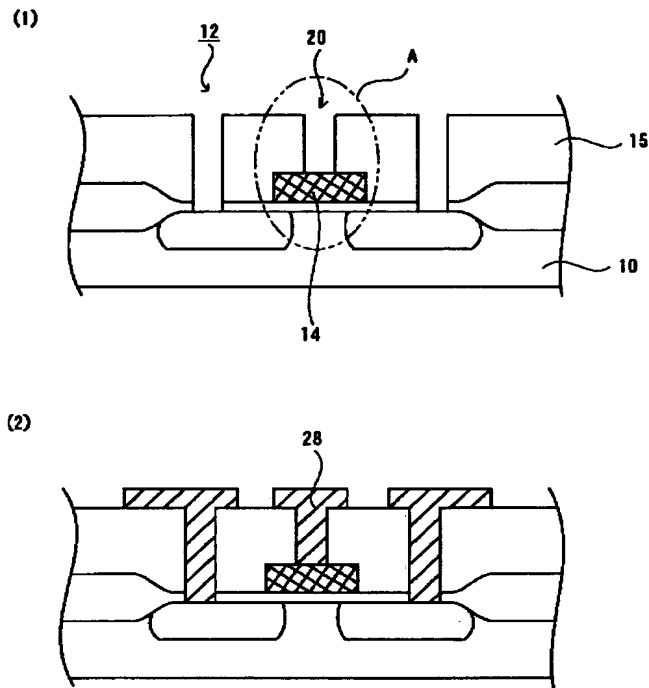
318 ..... 溝部

15

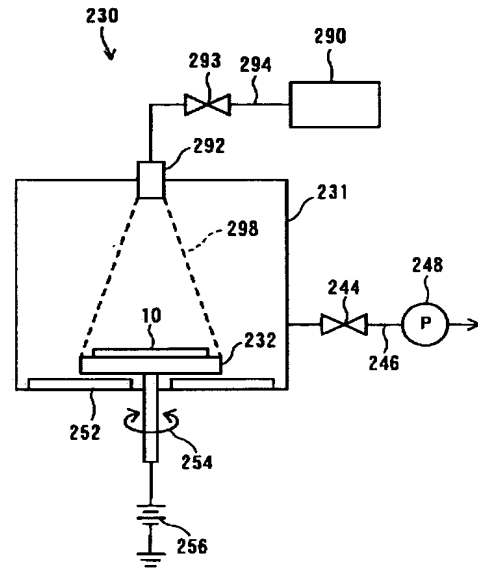
320 ..... 被膜

16

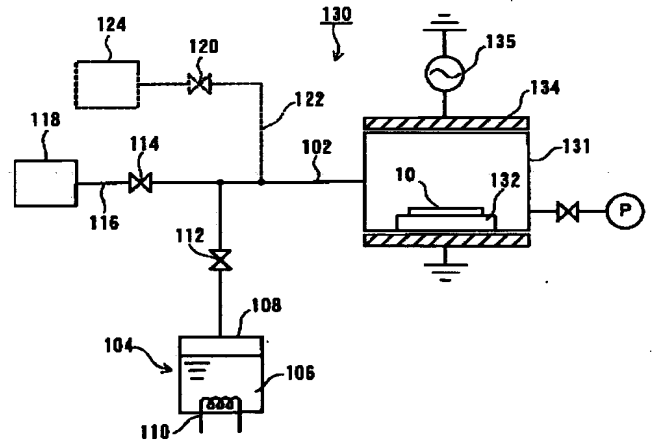
【図1】



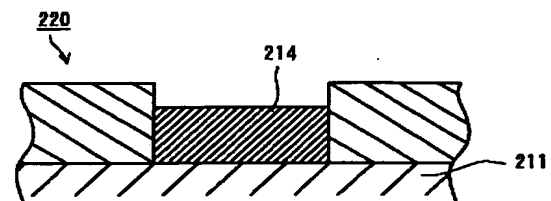
【図2】



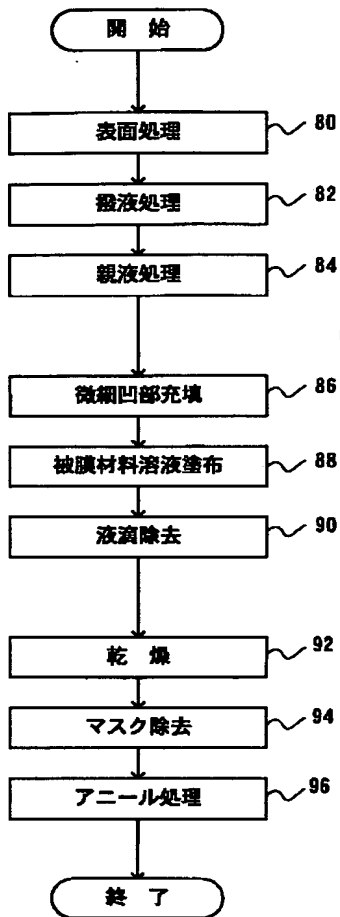
【図4】



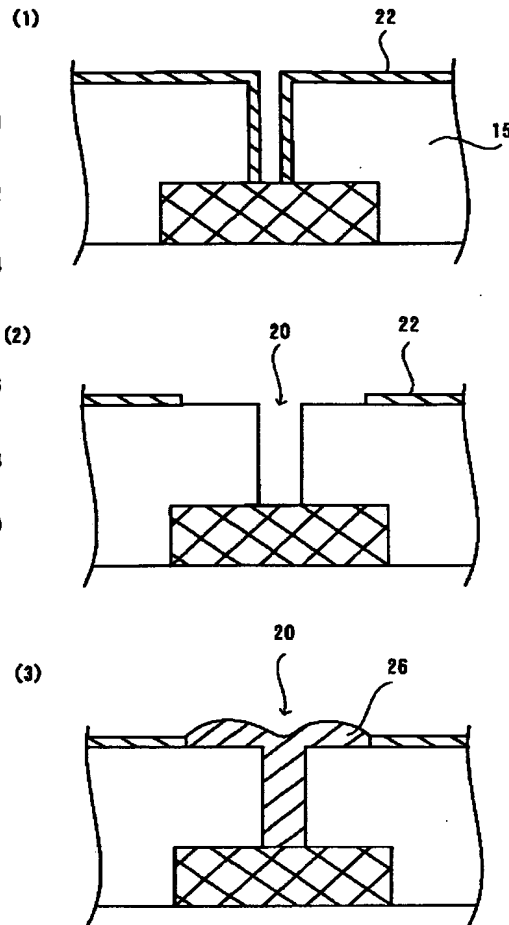
【図8】



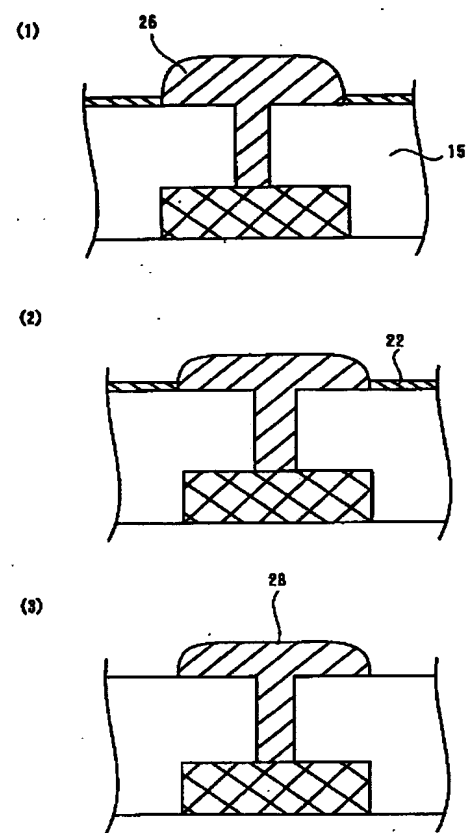
【図 5】



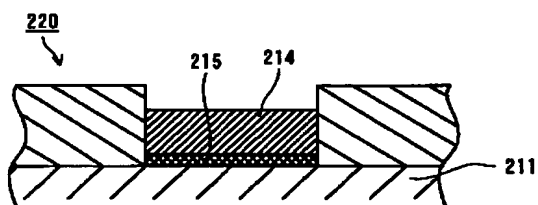
【図 6】



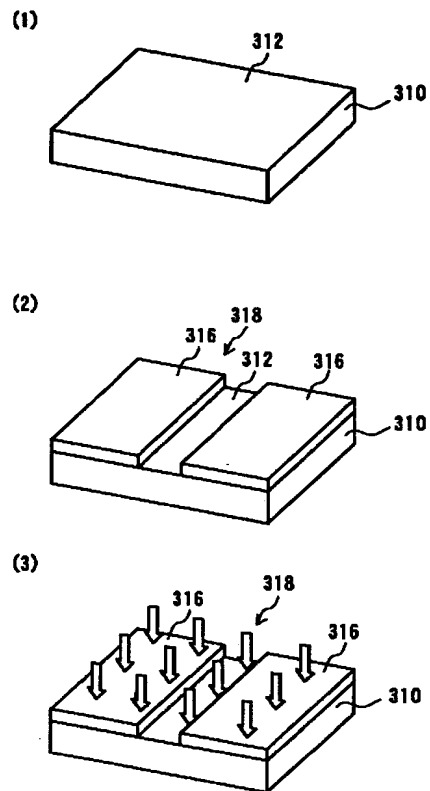
【図 7】



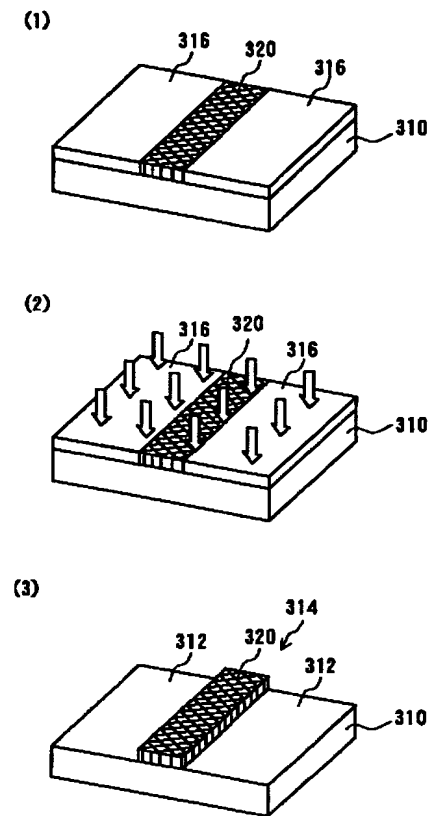
【図 9】



【図 10】



【図 11】



フロントページの続き

(51) Int. Cl.<sup>7</sup>

識別記号

G 0 2 B 5/20

1 0 1

G 0 2 F 1/13

1 0 1

H 0 1 L 21/027

21/205

21/288

21/316

// G 0 3 F 7/16

5 0 1

F I

テーマコード(参考)

G 0 2 B 5/20

1 0 1

5 F 0 4 5

G 0 2 F 1/13

1 0 1

5 F 0 4 6

H 0 1 L 21/205

5 F 0 5 8

21/288

Z

21/316

G

G 0 3 F 7/16

5 0 1

H 0 1 L 21/30

5 6 4 Z

F ターム(参考) 2H025 AA00 AB17 EA04  
2H048 BA02 BA55 BA60 BA64 BB02  
BB14 BB42  
2H088 FA01 FA09 FA18 MA10  
4D075 AA09 AA53 AA67 AB01 AC02  
AC06 AD03 AE04 BB24Z  
BB25Z BB40Y BB44Y BB46Y  
BB48Y CA22 CA23 CA36  
CA37 CB11 CB38 DA07 DB13  
DB14 DC19 DC22 DC24 EA07  
EA45 EB16 EB33 EB39 EB43  
EC02 EC03 EC07 EC08  
4M104 BB01 BB02 BB04 BB36 DD21  
DD46 DD78 GG09  
5F045 AB03 AB32 AB39 BB09 EB19  
5F046 JA27  
5F058 AC02 AD04 AF04 AF06 AH06  
BC05 BD07 BF46 BF47 BH01  
BJ06